

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2005年9月22日 (22.09.2005)

PCT

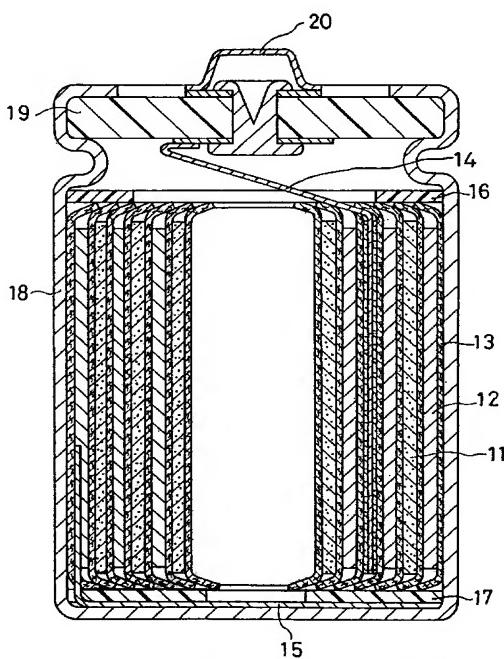
(10)国際公開番号
WO 2005/088761 A1

- (51)国際特許分類⁷: H01M 10/40, 4/02, 4/38, 4/58
(21)国際出願番号: PCT/JP2005/004443
(22)国際出願日: 2005年3月14日 (14.03.2005)
(25)国際出願の言語: 日本語
(26)国際公開の言語: 日本語
(30)優先権データ:
特願2004-074254 2004年3月16日 (16.03.2004) JP
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 武澤秀治 (TAKEZAWA, Hideharu).
- (74)代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山ビル Osaka (JP).
(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54)Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54)発明の名称: リチウム二次電池



(57)Abstract: A lithium secondary battery comprising a positive electrode containing a positive electrode active material, a negative electrode containing a negative electrode active material and a nonaqueous electrolyte, wherein the positive electrode active material contains at least one lithium-containing composite oxide of the general formula: $\text{Li}_x\text{M}^1_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_2$ (in which M^1 and M^2 represent different elements; M^1 is Ni or Co; M^2 is at least one member selected from among Ni, Co, Mn, Mg and Al; $1 \leq x \leq 1.05$; and $0 \leq y \leq 0.7$), wherein the negative electrode active material contains at least one member selected from the group consisting of silicon, tin, silicon-containing alloys and tin-containing alloys, and wherein an organic peroxide is contained in at least one of the positive electrode, negative electrode and nonaqueous electrolyte. An increase of battery capacity can be attained by this combination of positive electrode and negative electrode, and cycle characteristics can be enhanced by the containing of organic peroxide in at least one of the positive electrode, negative electrode and nonaqueous electrolyte.

(57)要約: 正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および非水電解液を備え、前記正極活物質は、以下の一般式: $\text{Li}_x\text{M}^1_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_2$ (M^1 と M^2 とは異なる元素であり、 M^1 はNiまたはCoであり、 M^2 はNi、Co、Mn、MgおよびAlから選ばれる少なくとも1種であり、 $1 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$)で表される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物を含み、負極活物質は、シリコン、スズ、シリコン含有合金およびスズ含有合金よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、正極、負極、および非水電解液のうちの少なくとも1つに、有機過酸化物が含有されているリチウム二次電池。前記のような正極および負極の組み合わせを用いることにより、電池容量を向上させることができると共に、正極、負極および非水電解液の少なくとも1つが、有機過酸化物を含むことにより、サイクル特性を向上させることができる。

WO 2005/088761 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

リチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、高容量、かつサイクル特性に優れたリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、ノート型パソコン、或いは携帯型通信機器などの駆動用電源として、ニッケルカドミウム蓄電池やニッケル水素蓄電池が主に用いられていた。近年では、電子機器のポータブル化やコードレス化が進展するに従って、二次電池の高エネルギー密度化や小型軽量化の要望がますます強くなっている。このような要望に答えるために、高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池が開発されている。

[0003] リチウム二次電池の正極活物質および負極活物質には、数多くの材料が提案されている。例えば、負極活物質としては、特に黒鉛に代表される炭素材料が、可逆性に優れ、信頼性も高いことから実用化されている。その他、炭素材料よりも高容量が期待できるシリコンやスズなどの金属あるいはこれらの金属を含む合金材料も研究されている。また、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_{2/4}\text{O}_4$ などのリチウム含有遷移金属酸化物が提案されている。

[0004] 近年では、電子機器の高性能化が進み、より高容量でサイクル特性に優れた電池が求められている。例えば、マンガン酸リチウム($\text{LiMn}_{2/4}\text{O}_4$)を正極活物質として用いた電池の高温サイクル特性の劣化を改善するために、電解液に有機過酸化物を添加することが提案されている(特許文献1参照)。

[0005] 特許文献1においては、有機過酸化物の反応性の高さを利用して、負極上に被膜を形成させ、高温充電状態で正極から溶出したMnが負極活物質表面上に析出することを防止している。

特許文献1:特開2004-47317号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、 $\text{LiMn}_{2/4}\text{O}_4$ は可逆容量が他のリチウム含有遷移金属酸化物(例え

ば、 LiCoO_2 や LiNiO_2 など)に比べ低いため、原理的に高容量の電池を作製することができない。そのため、高容量化には $\text{LiMn}_{2/4}\text{O}_4$ よりも可逆容量の大きい材料を用いる必要がある。また、電解液に有機過酸化物を添加することは、Mn析出による負極の不活性化の防止に対する効果はあるものの、正極からのMn溶出自体を止めるものではない。従って、100サイクル程度までの高温サイクル初期の特性は改善されるが、Mn溶出に伴って徐々に正極活物質表面が不活性化し、長期にわたる充放電サイクルを行うと、容量が低下するという問題がある。

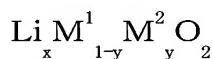
[0007] 一方、電池の高容量化に際しては、原理上、正極と共に負極の容量を上げる必要がある。例えば、高容量であるシリコンやスズを含む負極活物質を用いる場合、リチウムを吸蔵・放出に伴う体積変化が大きいため、通常負極表面を覆っている被膜が十分に電解液からの保護機能を果たさない場合がある。なお、負極においては、充電初期に、その表面が電解液成分との反応により被膜で覆われる。その被膜は、負極活物質を電解液から保護する機能を有するとともに、リチウムの吸蔵および放出を円滑に進行させる役割を有していると考えられている。

[0008] 負極の表面に形成された被膜が物理的あるいは化学的に不安定であると、充放電で継続的に負極と電解液が反応し、負極の表面に被膜をさらに形成される。その結果、充放電効率の低下や内部抵抗の増加が生じ、サイクル特性の低下が生じる場合がある。特に、負極活物質に遷移金属が存在すると、負極表面での電解液の分解反応が加速され、サイクル特性がさらに低下することがある。

[0009] そこで、本発明は、高容量、かつサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および非水電解液を備えるリチウム二次電池に関する。正極活物質は、以下の一般式:



(M^1 と M^2 とは異なる元素であり、 M^1 はNiまたはCoであり、 M^2 はNi、Co、Mn、MgおよびAlから選ばれる少なくとも1種であり、 $1 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$)で表される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物を含み、負極活物質は、シリコン、スズ、シリコ

ン含有合金およびスズ含有合金よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、正極、負極、および非水電解液のうちの少なくとも1つに、有機過酸化物が含有されている。

- [0011] 上記リチウム二次電池において、有機過酸化物は、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシケタール類およびケトンパーオキサイド類よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。
- [0012] 上記リチウム二次電池において、有機過酸化物は、非水電解液に含有されていることが好ましい。
- [0013] 上記リチウム二次電池において、有機過酸化物は、非水電解液の0.1～5重量%を占めることが好ましい。
- [0014] 上記リチウム二次電池において、有機過酸化物は、負極に含有されていることが好ましい。
- [0015] 上記リチウム二次電池において、負極活物質は、シリコン含有合金を含むことが好ましい。
- [0016] 上記リチウム二次電池において、シリコン含有合金は、シリコンと、Ti、Ni、Co、FeおよびCuの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とを含む固溶体を含むか、またはシリコンと、 $TiSi_2$ 、 $TiSi$ 、 $CoSi_2$ 、 $CoSi$ 、 $FeSi_2$ 、 $FeSi$ 、 $NiSi_2$ 、 $NiSi$ および $CuSi_3$ よりなる群から選択される少なくとも1種の金属間化合物とからなる合金を含むことがさらに好ましい。
- [0017] 上記リチウム二次電池において、金属間化合物は、 $TiSi_2$ であることがさらに好ましい。

発明の効果

- [0018] 本発明によれば、リチウム二次電池の電池容量を向上させることができるとともに、サイクル特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を概略的に示す縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明の一実施形態に係るリチウム二次電池を、図1に示す。

図1のリチウム二次電池は、ステンレス鋼製の電池ケース18、そのケース18内に収容された極板群および非水電解液(図示せず)を含む。

極板群は、正極11と負極12とポリエチレン製のセパレータ13とからなり、正極11と負極12とがセパレータ13を介して渦巻状に捲回されている。その極板群の上部および下部には、それぞれ上部絶縁板16および下部絶縁板17が配置されている。ケース18の開口部は、ケース18の開口端部を、封口板19にかしめつけることにより、封口されている。

また、正極11には、アルミニウム製の正極リード14の一端が取り付けられており、その正極リード14の他端が、封口板19に接続されている。封口板19は、正極端子20と導通している。負極12には、ニッケル製の負極リード15の一端が取り付けられており、その負極リード15の他端は、負極端子を兼ねるケース18に接続されている。

[0021] 正極11は、正極集電体と正極集電体に担持された正極活物質層を含む。同様に、負極12は、負極集電体と負極集電体に担持された負極活物質層を含む。

[0022] 本発明においては、正極活物質として、一般式: $\text{Li}_{\frac{x}{x+y}} \text{M}^1_{\frac{1-y}{y}} \text{O}_2$ (M^1 と M^2 とは異なる元素であり、 M^1 はNiまたはCoであり、 M^2 はNi、Co、Mn、MgおよびAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $1 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$)で表されるリチウム含有複合酸化物が用いられる。

[0023] その中でも、 $\text{Li}_{\frac{a}{a+b}} \text{Co}_{\frac{1-b}{b}} \text{Mg}_{\frac{b}{2}} \text{O}_2$ ($1 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq b \leq 0.1$)で表されるリチウム含有複合酸化物(A)、 $\text{Li}_{\frac{a}{a+b}} \text{Ni}_{\frac{1-b}{b}} \text{Co}_{\frac{b}{2}} \text{O}_2$ ($1 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.35$)で表されるリチウム含有複合酸化物(B)、あるいは $\text{Li}_{\frac{a}{a+(b+c)}} \text{Mn}_{\frac{b}{b}} \text{Co}_{\frac{c}{2}} \text{O}_2$ ($1 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.5$)で表されるリチウム複合酸化物(C)を、正極活物質として用いることが好ましい。

[0024] リチウム含有複合酸化物(A)において、コバルトの0.5モル%～10モル%をマグネシウムで置換することにより、正極活物質の充放電での格子歪や構造破壊および粒子の割れ等を抑制することができる。

[0025] リチウム含有複合酸化物(B)において、Niの10モル%～35モル%をCoで置換す

ることにより、充放電に伴う結晶構造変化を抑制することが可能となるため、高容量かつサイクル特性に優れた正極活物質とすることができる。

また、リチウム複合酸化物(B)において、熱安定性を向上させるために、Niの1モル%～10モル%をAlに置換してもよい。

[0026] リチウム複合酸化物(C)は、Niの10～50モル%がCoに、さらにNiの10～50モル%をMnに置換されている。このため、リチウム複合酸化物(C)は、安価な材料でありながら、一般的に知られているマンガンスピネル酸化物LiMn₂O₄と比較した場合、Niを含有するため高容量である。

[0027] 上記リチウム複合酸化物(A)～(C)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0028] 負極活物質としては、黒鉛などの炭素材料よりも理論的に高容量である材料を用いられる。このような材料としては、シリコン(Si)、スズ(Sn)、アルミニウム(Al)などの金属材料、前記金属材料を含む合金や金属間化合物、リチウム(Li)金属などが挙げられる。そのなかでも、SiまたはSnのような金属、Si含有合金およびSn含有合金よりなる群から選ばれる少なくとも1種が、高容量であるために好ましい。さらには、体積容量密度および重量容量密度の両方が大きいため、Siが負極活物質としてさらに好ましい。

[0029] 負極活物質がSiを含む場合、高容量を維持しつつ、充放電時の体積変化を効果的に抑制する目的で、その負極活物質は、Si相の他にリチウムを吸蔵も放出もしない相を含むことが好ましい。

例えば、負極活物質がシリコン含有合金である場合、リチウムを吸蔵も放出もしない相としては、例えば、シリコンと、Ti、Ni、Co、Fe、CuおよびZrなどから選ばれる少なくとも1種の遷移金属とからなる相、シリコンと前記少なくとも1種の遷移金属を含む合金とからなる相、シリコンと前記少なくとも1種の遷移金属との金属間化合物からなる相、およびTiN、TiC、TiB₂、SnO₂、In₂O₃などの導電性セラミックスからなる相等が挙げられる。

[0030] 上記のうちでも、シリコンとTi、Ni、Co、FeおよびCuの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属とからなる相、シリコンと前記少なくとも1種の遷移金属を含む合金とか

らなる相、またはシリコンと前記少なくとも1種の遷移金属との金属間化合物からなる相が好ましい。例えば、シリコンと、Ti、Ni、Co、Fe、CuおよびZrなどから選ばれる少なくとも1種の遷移金属とからなる相としては、シリコンと、Ti、Ni、Co、FeおよびCuの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とを含む固溶体からなる相、シリコンと、 $TiSi_2$ 、 $TiSi$ 、 $CoSi_2$ 、 $CoSi$ 、 $FeSi_2$ 、 $FeSi$ 、 $NiSi_2$ 、 $NiSi$ および Cu_3Si よりなる群から選択される少なくとも1種の金属間化合物とを含む合金からなる相などが挙げられる。

このとき、前記少なくとも1種の遷移金属は、Tiを含むことがさらに好ましい。また、これらの相のなかでも、 $TiSi_2$ を含む層が特に好ましい。これは、 $TiSi_2$ は電子伝導性が高いからである。

なお、高容量という特徴が損なわれなければ、前述の合金等と黒鉛などの炭素材料との混合物を負極活物質として用いることもできる。

[0031] 非水電解液は、非水溶媒およびその非水溶媒に溶解したリチウム塩を含む。非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの飽和炭化水素基を有する環状カーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートなどの飽和炭化水素基を有する環状カーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、フラノンなどの環状カルボン酸エステル、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、1, 2-メキシエタン、1, 2-エトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸エステル誘導体、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒が挙げられる。これらの非水溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、非水溶媒は、上記のようなものに限定されず、本発明の効果を損なわなければ

ば、炭化水素基の一部をフッ素などのハロゲン元素で置換した環状カーボネート、環状カルボン酸エステル、鎖状カーボネートなどを非水溶媒として用いることもできる。

[0032] リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 が挙げられる。また、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO})_2(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO})_2$ などのリチウムパーカルオロアルキルスルホン酸イミド、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO})_2$ などのリチウムパーカルオロアルキルスルホン酸メチド等を用いることができる。これらのリチウム塩は、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0033] さらに、本発明においては、正極、負極および非水電解液のうちの少なくとも1つに、有機過酸化物が含まれる。

[0034] 有機過酸化物としては、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類が挙げられる。これらの有機過酸化物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0035] ハイドロパーオキサイド類としては、例えば、メチルハイドロパーオキサイド、エチルハイドロパーオキサイド、イソプロピルハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンパーオキサイドなどの飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基を含むものや、過蟻酸、過酢酸、m-クロロ過安息香酸などの過酸類が挙げられる。

ジアルキルパーオキサイド類としては、ジエチルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-t-ブチルパーオキシヘキサン、1, 3-ビス-t-ブチルパーオキシイソプロピルベンゼン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイドなどが挙げられる。

パーオキシエステル類としては、 α -クミルパーオキシネオデカネートなどが挙げられ、ジアシルパーオキサイド類としては、ジイソブチリルパーオキサイド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。また、パーオキシケタール類としては、1, 1-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキサンなどが挙げられる。

ケトンパーオキサイド類としては、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイドなどが挙げられる。

- [0036] 電池内に添加された有機過酸化物は、負極と反応し、有機過酸化物からなる被膜が負極上に形成される。有機過酸化物は反応性が高いため、有機過酸化物からなる被膜は、非水溶媒や溶質等の非水電解液成分からなる被膜よりも早い段階で形成される。また、この被膜は、緻密でありまた強固であるため、安定性に優れる。このため、この皮膜により、非水電解液成分が分解されることが抑制され、非水電解液成分を含む被膜の継続的な形成が防止される。これにより、充放電効率の低下を低減することが可能となる。
- [0037] また、正極上においても、有機過酸化物からなる皮膜が形成され、正極活物質と非水電解液との接触が低減されると考えられる。このため、正極活物質からの金属元素の溶出を低減して、正極活物質表面が不活性化することを防止できる。
- [0038] また、上記のような正極活物質と負極活物質とを用いることにより、電池容量を向上させることもできる。
- [0039] 以上のように、本発明においては、上記のような正極活物質、負極活物質、および有機過酸化物を組み合わせて用いている。これにより、非水電解液成分が分解されることによる、負極での継続的な皮膜形成の低減、正極活物質からの金属元素の溶出の抑制等が可能となるため、従来と比較して、サイクル特性を向上させることができると同時に、電池容量を向上させることができる。
- [0040] 有機過酸化物が正極活物質層に含まれる場合、有機過酸化物は、正極活物質層の0.01～0.1重量%を占めることが好ましい。
- [0041] 有機過酸化物が負極活物質層に含まれる場合、負極活物質層の0.01～0.1重量%を占めることが好ましい。
- [0042] 有機過酸化物が非水電解液に含まれる場合、有機過酸化物は、非水電解液の0.1～5重量%を占めることが好ましい。有機過酸化物の量が0.1重量%未満になると、負極の保護する効果が十分に得られず、サイクル特性が低下する場合がある。有機過酸化物の量が5重量%を越えると、非水電解液のリチウムイオン導電率が低下し、レート特性が低下する場合がある。
- [0043] 正極活物質からの金属元素の溶出を防止するとともに、負極に有機過酸化物からなる被膜が形成されやすいように、有機過酸化物は、負極に含まれることが好ましい

。

- [0044] 以上のように、上記のような正極活物質、負極活物質および有機過酸化物を含むことにより、高電圧、高容量を達成するとともに、サイクル特性を向上することも可能となる。
- [0045] なお、有機過酸化物は、正極および／または負極には、種々の方法で添加することができる。例えば、負極に有機過酸化物を添加する場合、負極活物質と導電剤と結着剤を含む負極合剤ペーストに、有機過酸化物を所定量添加すればよい。また、作製した負極板を、有機過酸化物を含有する溶媒に一定時間浸漬することにより、負極に、有機過酸化物を含有させることができる。これらのこととは、正極においても、同様である。

また、有機過酸化物を非水電解液に含ませる場合には、所定量の有機過酸化物を非水電解液に添加すればよい。

- [0046] 本発明のリチウム二次電池は、どのような形状であってもよい。例えば、本発明は、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型、または電気自動車等に用いる大型のリチウム二次電池などのいずれにも適用できる。
- [0047] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

- [0048] (電池A1～A7)

(負極の作製)

溶融法で得たTi—Si合金を出発原料とし、その出発原料を用いるメカニカルアロイニング法により、負極活物質を作製した。前記出発原料において、TiとSiの比率は、Ti 37重量%—Si63重量%とした。また、メカニカルアロイニングは、内容積95リットルのステンレス鋼製の容器を備える振動ボールミル(中央化工機(株)製、商品コード:FV-30)を用いて行った。

具体的には、出発原料2.5kgと1インチ径のステンレス鋼製ボール300kgとを、上記振動ボールミルの容器に入れ、その容器内を減圧した。次に、アルゴンガスを、その容器内が1気圧になるまで導入した。次いで、振動ボールミルの振幅を8mmに設

定し、駆動モータの回転数を1200rpmに設定して、72時間のメカニカルアロイニングを行った。

[0049] メカニカルアロイニングにより得られた生成物の同定およびその結晶性の評価を、X線回折法を用いて行った。なお、X線源としてはCuK α 線を用い、加速電圧は50kVとし、加速電流は150mAとした。その結果、 $TiSi_2$ に帰属されるピークのみが観測され、Si結晶に帰属されるピークは見られなかった。作製された負極活物質は、非晶質のSi相および結晶性の $TiSi_2$ 相の2相を含むことがわかった。

なお、メカニカルアロイニングにより得られた合金を分級し、そのうちの平均粒径が5 μm であるものを負極活物質として用いた。

[0050] 負極活物質を75重量部と、導電剤であるアセチレンブラック(電気化学工業(株)製、商品名:デンカブラック、一次粒子の平均粒径:40nm)を15重量部と、結着剤であるポリアクリル酸を10重量部と、純水を加えて混練し、負極合剤ペーストを調製した。ここで、ポリアクリル酸の添加は、ポリアクリル酸水溶液(和光純薬工業(株)製、ポリアクリル酸固形分率25重量%)を用いて行った。

得られた負極合剤ペーストを、厚さ10 μm の電解銅箔からなる集電体上にドクターブレード法で塗布し、適切な厚みに圧延し、その後、100°Cで12時間乾燥させて、負極を得た。なお、上記アセチレンブラックは、一次粒子の凝集体として存在した。このことは、以下の実施例においても同様である。

[0051] (正極の作製)

正極活物質として、 $LiCo_{0.98}Mg_{0.02}O_2$ を用いた。以下に、 $LiCo_{0.98}Mg_{0.02}O_2$ の作製方法について説明する。

0.98mol/Lの濃度で硫酸コバルトを含み、0.02mol/Lの濃度で硫酸マグネシウムを含む水溶液を、反応槽に連続供給し、その水溶液のpHが10ー13になるよう反応槽に水酸化ナトリウムを滴下した。このようにして、活物質の前駆体である、コバルトとマグネシウムを含む複合水酸化物を合成した。その前駆体を十分に水洗し乾燥させた。得られた前駆体の組成は、 $Co_{0.98}Mg_{0.02}(OH)_2$ であった。

[0052] 上記のようにして得られた前駆体と炭酸リチウムと、リチウムとコバルトとマグネシウムとのモル比が、1:0.98:0.02になるように混合し、混合物を得た。その混合物を

、600°Cで10時間仮焼成して、仮焼成物を得た。次いで、その仮焼成物を粉碎し、その粉碎した仮焼成物を、再度、900°Cで10時間焼成して、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉碎し、分級して、式 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は、 $7\mu\text{m}$ であった。

[0053] 90重量部の $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末と、2重量部の、導電剤であるアセチレンブラックと、3重量部の、結着剤であるポリフッ化ビニリデン粉末とを混合し、混合物を得た。得られた混合物にN—メチル—2—ピロリドンを加え、正極合剤ペーストを作製した。この正極合剤ペーストを、正極集電体である、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔上にドクターブレード法で塗布し、十分に乾燥させることにより、正極を得た。

[0054] (非水電解液の作製)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比1:1で混合した溶媒に、 LiPF_6 を1Mの濃度で溶解し、さらに、表1に示されるような有機過酸化物を添加して、非水電解液A1～A7を調製した。有機過酸化物の量は、非水電解液の5重量%とした。また、有機過酸化物としては、市販のものを用いた。

[0055] (円筒形電池の作製)

図1に示されような円筒型電池を作製した。

まず、超音波溶接で正極11にアルミニウム製の正極リード14を取り付けた。同様に、負極12に銅製の負極リード15を取り付けた。次いで、正極11および負極12を、帯状の多孔性ポリエチレン製のセパレータ13を介して渦巻き状に捲回して、電極群を得た。このとき、セパレータ13としては、正極および負極よりも幅が広いものを用いた。

得られた電極群の上部および下部に、それぞれ、ポリプロピレン製の上部絶縁板16および下部絶縁板17を配し、次いで、その電極群を電池ケース18に挿入した。正極リード14の他方の端部を、正極端子20に導通した封口板19の裏面に接続した。また、負極リード15の他方の端部を、電池ケース18の底部に接続した。

次いで、所定量の非水電解液A1を、電池ケース18に注液し、電池ケース18の開口端部を、封口板19にかしめ付けることにより、電池を密閉した。このようにして、リチウム二次電池を得た。得られた電池を、電池A1とした。

[0056] また、非水電解液A2～A7を用いたこと以外、電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した、得られた電池を、それぞれ、電池A2～A7とした。

[0057] (電池A8およびA9)

負極活物質としてSi薄膜を含む負極を用い、非水電解液に含まれる有機過酸化物として、クメンパーオキサイドまたはm-クロロ過安息香酸を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、電池A8および電池A9を作製した。

[0058] Si薄膜を含む負極を以下のようにして作製した。

厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体上に、厚さ $7\text{ }\mu\text{m}$ のシリコン層を、シリコンをターゲットとして用いるRFマグネットロンスパッタリングによって形成した。RFマグネットロンスパッタリングは、真空チャンバー内に回転式ドラムを備えるRFマグネットロンスパッタ装置を用いて行った。スパッタリングは、真空チャンバーを $8\times10^{-4}\text{ Pa}$ 以下になるまで減圧し、その真空チャンバーに、アルゴンガスを 50sccm の流量で導入しながら行った。RF電力は 350W とした。なお、上記負極集電体は、真空チャンバー内に設けられた回転式ドラム上に固定しておいた。

[0059] (電池A10)

正極活物質として、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)を用いたこと以外、上記電池A2を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池A10とした。ここで、コバルト酸リチウムは、以下のようにして作製した。

炭酸リチウム(Li_2CO_3)と炭酸コバルト(CoCO_3)とを、所定のモル比で混合し、混合物を得た。その混合物を、 900°C で焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉碎し、分級して、式 LiCoO_2 で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は $8.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0060] (電池A11)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ に用いたこと以外、上記電池A2を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池A11とした。

[0061] 以下に、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の作製方法について説明する。

0. 85mol/Lの濃度で硫酸ニッケルを含み、0. 15mol/Lの濃度で硫酸コバルトを含む水溶液を、反応槽に連続供給しつつ、その水溶液のpHが10～13になるように反応槽に水酸化ナトリウムを滴下した。このようにして、活物質の前駆体である、ニッケルとコバルトを含む複合水酸化物を合成した。その前駆体は、十分に水洗し乾燥させた。得られた前駆体の組成は、 $\text{Ni}_{0.85} \text{Co}_{0.15} (\text{OH})_2$ であった。

[0062] 上記のようにして得られた前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとニッケルとコバルトとのモル比が、1:0. 85:0. 15になるように混合し、混合物を得た。その混合物を、酸素雰囲気下、500°Cで7時間仮焼成し、仮焼成物を得た。次いで、その仮焼成物を粉碎し、その粉碎された仮焼成物を、再度800°Cで15時間焼成して、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉碎し、分級して、式 $\text{LiNi}_{0.85} \text{Co}_{0.15} \text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は9. 5 μmであった。

[0063] (電池A12)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{0.83} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.02} \text{O}_2$ を用いたこと以外、上記電池A2を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池A12とした。ここで、 $\text{LiNi}_{0.83} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.02} \text{O}_2$ を以下のようにして作製した。

[0064] 0. 83mol/Lの濃度で硫酸ニッケルを含み、0. 15mol/Lの濃度で硫酸コバルトを含み、0. 02mol/Lの濃度で硫酸アルミニウムを含む水溶液を、反応槽に連続供給しつつ、その水溶液のpHが10～13になるように反応槽に水酸化ナトリウムを滴下した。このようにして、活物質の前駆体である、ニッケルとコバルトとアルミニウムを含む複合水酸化物を合成した。その前駆体は、十分に水洗し乾燥させた。得られた前駆体の組成は、 $\text{Ni}_{0.83} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.02} (\text{OH})_2$ であった。

[0065] 上記のようにして得られた前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとニッケルとコバルトとアルミニウムとのモル比が、1:0. 83:0. 15:0. 02になるように混合し、混合物を得た。その混合物を、酸素雰囲気下、500°Cで7時間仮焼成し、仮焼成物を得た。次いで、その仮焼成物を粉碎し、その粉碎された仮焼成物を、再度800°Cで15時間焼成して、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉碎し、分級して、式 $\text{LiNi}_{0.83} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.02} \text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は10 μmであった。

[0066] (電池A13)

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用いたこと以外、上記電池A2を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池A13とした。ここで、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を以下のようにして作製した。なお、上記正極活物質において、NiとMnとCoとのモル比の合計は1であり、Niのモル比とMnのモル比とCoのモル比とは同じである。

[0067] 硫酸ニッケルと硫酸マンガンと硫酸コバルトとを等モルずつ含み、それらの合計が1 mol/Lである水溶液を反応槽に連続供給しつつ、その水溶液のpHが10～13になるように反応槽に水酸化ナトリウムを滴下した。このようにして、活物質の前駆体である、ニッケルとマンガンとコバルトとを含む複合水酸化物を合成した。その前駆体は、十分に水洗し乾燥させた。得られた前駆体の組成は、 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ であった。

[0068] 上記のようにして得られた前駆体と炭酸リチウムとを、リチウムとニッケルととマンガンとコバルトとのモル比が、1:1/3:1/3:1/3になるように混合し、混合物を得た。その混合物を、酸素雰囲気下、500°Cで7時間仮焼成し、仮焼成物を得た。次いで、その仮焼成物を粉碎し、その粉碎された仮焼成物を、再度800°Cで15時間焼成して、焼成物を得た。得られた焼成物を、粉碎し、分級して、式 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。得られた正極活物質の平均粒径は10 μmであった。

[0069] (比較電池1および2)

正極活物質として $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ を用い、負極活物質としてTi—Si合金またはSi薄膜を用い、有機過酸化物を含まない非水電解液を用いたこと以外、上記電池A1を作製したときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を、それぞれ比較電池1および比較電池2とした。

[0070] (比較電池3)

Ti—Si合金の代わりに、黒鉛(平均粒径20 μm)を負極活物質として用い、非水電解液に含まれる有機過酸化物としてm—クロロ過安息香酸を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を比較電池3とした。

[0071] (比較電池4)

Ti—Si合金の代わりに、黒鉛(平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$)を負極活物質として用い、有機過酸化物を含まない非水電解液を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を比較電池4とした。

[0072] (比較電池5)

正極活物質として $\text{LiMn}_{2}\text{O}_4$ (平均粒径 $8\text{ }\mu\text{m}$)を用い、負極活物質としてTi—Si合金を用い、非水電解液に含まれる有機過酸化物としてm—クロロ過安息香酸を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を比較電池5とした。

[0073] (比較電池6)

正極活物質として $\text{LiMn}_{2}\text{O}_4$ を用い、負極活物質として黒鉛を用い、非水電解液に含まれる有機過酸化物としてm—クロロ過安息香酸を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を比較電池6とした。

[0074] (評価)

上記電池A1～A13および比較電池1～6を用い、充放電サイクル試験を、45°Cで、以下のように行った。

まず、電池を、充電電流0. 2C(1Cは1時間率電流値)で4. 15Vまで充電し、次いで、0. 2Cの電流で電池電圧が2. 5Vになるまで放電することを1サイクルとし、その充放電サイクルを100回繰り返した。1サイクル目での放電容量を、電池容量(mAh)とした。

なお、上記サイクル試験において、充電の終了後あるいは放電の終了後には、30分間休止時間を設けた。

[0075] 1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合を、百分率として表した値を容量維持率(%)とした。得られた結果を、表1に示す。なお、容量維持率が100%に近いほどサイクル寿命が良好であることを示す。また、表1には、非水電解液に含まれる有機過酸化物および電池容量を同時に示す。

[0076] [表1]

	正極活物質	負極活物質	有機過酸化物	電池容量 (mAh)	容量維持率 (%)
電池A1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	クメンパーオキサイド	2635	79
電池A2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	m-クロロ過安息香酸	2642	85
電池A3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	ジエチルパーオキサイド	2611	76
電池A4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	α -クミルパーオキシネオデカネート	2629	74
電池A5	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	過酸化ベンゾイル	2623	77
電池A6	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	1,1-ジ- t -ブチルパーオキシクロヘキサン	2590	67
電池A7	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	アセチルアセトンパーオキサイド	2636	72
電池A8	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Si 薄膜	クメンパーオキサイド	2640	78
電池A9	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Si 薄膜	m-クロロ過安息香酸	2725	82
電池A10	LiCoO_2	Ti-Si 合金	m-クロロ過安息香酸	2655	83
電池A11	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	m-クロロ過安息香酸	2870	80
電池A12	$\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	m-クロロ過安息香酸	2802	83
電池A13	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	m-クロロ過安息香酸	2585	85
比較電池1	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Ti-Si 合金	なし	2635	57
比較電池2	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	Si 薄膜	なし	2750	55
比較電池3	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	黒鉛	m-クロロ過安息香酸	2280	82
比較電池4	$\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	黒鉛	なし	2284	80
比較電池5	LiMn_2O_4	Ti-Si 合金	m-クロロ過安息香酸	2250	73
比較電池6	LiMn_2O_4	黒鉛	m-クロロ過安息香酸	1923	79

[0077] 表1に示されるように、有機過酸化物を含まない比較電池1～2と比較して、電池A

1～A13では、サイクル特性が向上していた。

一方、負極活物質として黒鉛を用い、有機過酸化物を含まない比較電池4の場合には、電池容量が小さくなっていた。

[0078] 負極活物質のみが異なる比較電池3、正極活物質のみが異なる比較電池5または正極活物質および負極活物質の両方が異なる比較電池6と、電池A2とを比較した場合、電池A2の方が、電池容量および容量維持率の両方が向上していることがわかる。これは、本発明のような、リチウム含有複合酸化物を含む正極活物質と、Siなどを含む負極活物質と、有機過酸化物とを組み合わせた場合に、従来の場合と比較して、非水電解液成分を含む被膜の継続的な形成を防止し、これにより、サイクル特性の低下を抑制できたからであると考えられる。

[0079] また、電池A11～13の結果から、正極活物質がAlやMnのような金属元素を含む場合には、サイクル特性の低下がさらに抑制されていることがわかる。

[0080] また、本実施例で用いた有機過酸化物以外にも、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類の有機過酸化物を用いても、同様の効果が得られる。

[0081] また、正極活物質において、コバルトまたはニッケルを、AlおよびMn以外の他の元素で置換し、また、置換された他の元素の割合を変化させても、同様の効果を得ることができる。

[0082] なお、本実施例では、Ti—Si合金またはSi薄膜を負極活物質に用いたが、Si以外のリチウムを吸蔵・放出できる金属の単体あるいはそのような金属を含む合金、またはリチウム金属を負極活物質に用いた場合も、同様の効果を得ることができる。

実施例 2

[0083] 本実施例では、非水電解液に含まれる有機過酸化物の含有量を変化させた。

(電池B1～B7)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)を体積比1:1で混合した溶媒にLiPF₆を1Mの濃度で溶解し、そこに、有機過酸化物であるm-クロロ過安息香酸を添加して、非水電解液を作製した。このとき、有機過酸化物の量を、非水

電解液の0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1重量%、5重量%または10重量%とした。このように作製した非水電解液を、それぞれ非水電解液B1～B6とした。

このような非水電解液を用いたこと以外、上記電池A1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池B1～電池B6とした。

[0084] 上記のようにして得られた電池B1～B6を用い、上記実施例1と同様にして、容量維持率を測定した。得られた結果を表2に示す。なお、表2には、非水電解液に占める有機過酸化物の割合(重量%)を同時に示す。

[0085] [表2]

	有機過酸化物の非水電解液に占める割合 (重量%)	容量維持率 (%)
電池 B1	0.05	48
電池 B2	0.1	77
電池 B3	0.5	85
電池 B4	1.0	80
電池 B5	5.0	76
電池 B6	10	54

[0086] 表2の結果から、有機過酸化物の量を、非水電解液の0.1重量%～5重量%とすることにより、サイクル特性が向上することがわかる。なお、m-クロロ過安息香酸以外の有機過酸化物を用いた場合でも、その有機過酸化物の量を非水電解液の0.1～5重量%とすることにより、同様の傾向が得られた。

実施例 3

[0087] 本実施例では、有機過酸化物を非水電解液、負極、または正極に含有させた電池について評価を行った。

(電池C1)

(負極の作製)

実施例1で作製したTi-Si合金負極活物質75重量部と、アセチレンブラック(電気化学工業(株)製、商品名:デンカブラック、一次粒子の平均粒径:40nm)15重量部と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合し、負極合剤を得た。この負極

合剤100重量部あたり、m—クロロ過安息香酸を0.05重量部混合して、混合物を得た。この混合物に、N—メチル—2—ピロリドンを加えて、負極合剤ペーストを作製した。この負極合剤ペーストを、厚さ10 μ mの電解銅箔からなる負極集電体にドクターブレード法で塗布し、適切な厚さに圧延し、その後、60°Cで乾燥して、負極を得た。

[0088] (正極の作製)

正極活物質としてはLiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂を用いた。これは、上記電池A11の場合と同様にして作製した。

90重量部のLiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂粉末と、2重量部のアセチレンブラックと、3重量部のポリフッ化ビニリデン粉末とを混合し、混合物を得た。得られた混合物に、N—メチル—2—ピロリドンを加え、正極合剤ペーストを作製した。この正極合剤ペーストを、厚さ15 μ mのアルミニウム箔からなる正極集電体上にドクターブレード法で塗布し、十分に乾燥させることにより、正極を得た。

[0089] (非水電解液の作製)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(DMC)を体積比1:2で混合した溶媒にLiPF₆を1.2Mの濃度で溶解することにより、非水電解液を作製した。

[0090] 以上のようにして得られた負極、正極および非水電解液を用いたこと以外、上記電池A2を作製したときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を、電池C1とした。

[0091] (電池C2)

(非水電解液の作製)

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(DMC)を体積比1:2で混合した溶媒にLiPF₆を1.2Mの濃度で溶解し、そこにm—クロロ過安息香酸を添加し、非水電解液を作製した。m—クロロ過安息香酸の量は、非水電解液の0.5重量%とした。

このような非水電解液を用い、負極に有機過酸化物を添加しなかつたこと以外、上記電池C1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池C2とした。

[0092] (電池C3)

(正極の作製)

90重量部のLiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂粉末と、2重量部のアセチレンブラックと、3重量部のポリフッ化ビニリデン粉末と、0.05重量部のm-クロロ過安息香酸を混合し、混合物を得た。得られた混合物に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、正極合剤ペーストを作製した。このm-クロロ過安息香酸を含む正極合剤ペーストを用い、負極にm-クロロ過安息香酸を添加しなかつたこと以外、上記電池C1を作製するときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を電池C3とした。

[0093] (比較電池7)

有機過酸化物を負極に添加しなかつたこと以外、上記電池C1を作製したときの方法と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られた電池を、比較電池5とした。

[0094] 以上のようにして得られた電池C1～C3および比較電池7を用い、実施例1と同様にして、電池容量および容量維持率を求めた。得られた結果を、表3に示す。また、表3には、有機過酸化物の添加部位について、同時に示す。

[0095] [表3]

	有機過酸化物 の添加部位	電池容量 (mAh)	容量維持率 (%)
電池 C1	負極	2865	83
電池 C2	非水電解液	2846	75
電池 C3	正極	2822	69
比較電池 7	—	2833	51

[0096] 表3の結果から、比較電池7と比較して、電池C1～C3の容量維持率が向上していることがわかる。また、m-クロロ過安息香酸を負極に含有させた電池C1の場合には、m-クロロ過安息香酸を非水電解液に添加した電池C2やm-クロロ過安息香酸を正極に添加した電池C3の場合よりも、少量で顕著にサイクル特性が向上されることがわかった。

なお、m-クロロ過安息香酸以外の有機過酸化物を用いた場合でも、同様の傾向が得られた。

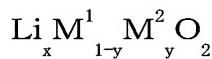
産業上の利用可能性

[0097] 本発明のリチウム二次電池は、高容量でかつサイクル特性が向上しているため、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電源として用いることができる。

請求の範囲

[1] 正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、および非水電解液を備えるリチウム二次電池であって、

前記正極活物質は、以下の一般式：



(M^1 と M^2 とは異なる元素であり、 M^1 はNiまたはCoであり、 M^2 はNi、Co、Mn、MgおよびAlから選ばれる少なくとも1種であり、 $1 \leq x \leq 1.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$)

で表される少なくとも1種のリチウム含有複合酸化物を含み、

前記負極活物質は、シリコン、スズ、シリコン含有合金およびスズ含有合金よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、

前記正極、負極、および非水電解液のうちの少なくとも1つに、有機過酸化物が含有されているリチウム二次電池。

[2] 前記有機過酸化物は、ハイドロパーオキサイド類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシケタール類およびケトンパーオキサイド類よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のリチウム二次電池。

[3] 前記有機過酸化物が、前記非水電解液に含有されている請求項1に記載のリチウム二次電池。

[4] 前記有機過酸化物が、前記非水電解液の0.1～5重量%を占める請求項3に記載のリチウム二次電池。

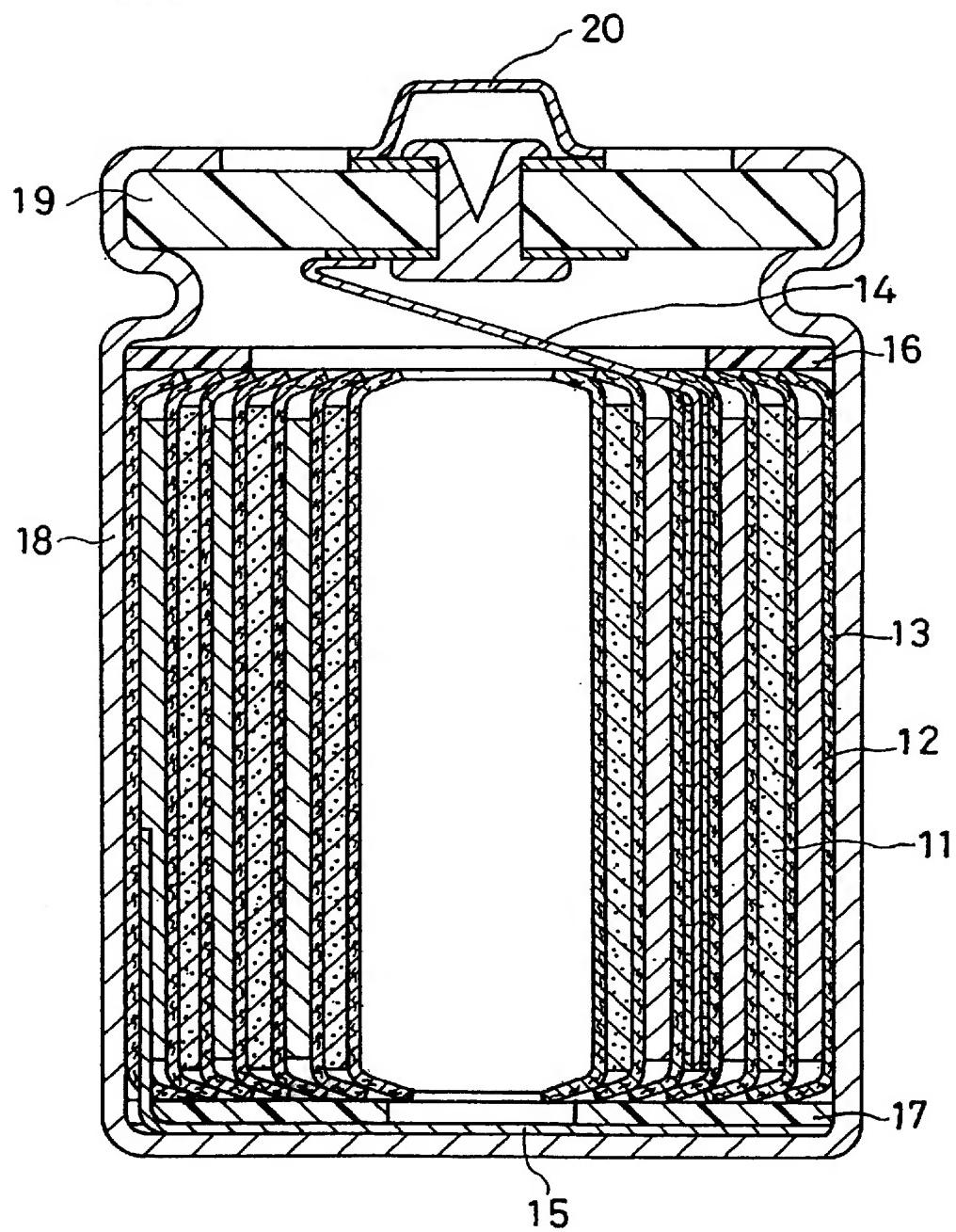
[5] 前記有機過酸化物が、前記負極に含有されている請求項1または3に記載のリチウム二次電池。

[6] 前記負極活物質が、シリコン含有合金を含む請求項1に記載のリチウム二次電池。

[7] 前記シリコン含有合金が、シリコンと、Ti、Ni、Co、FeおよびCuの群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とを含む固溶体を含むか、またはシリコンと、 TiSi_2 、 TiSi 、 CoSi_2 、 CoSi 、 FeSi_2 、 FeSi 、 NiSi_2 、 NiSi および Cu_3Si よりなる群から選択される少なくとも1種の金属間化合物とからなる合金を含む請求項6に記載のリチウム二次電池。

[8] 前記金属間化合物が、 $TiSi_2$ である請求項7に記載のリチウム二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/004443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-157896 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Par. Nos. [0019], [0037], [0040], [0049] (Family: none)	1, 3-4, 6-8 2, 5
A	JP 2001-148242 A (Seiko Instruments Inc.), 29 May, 2001 (29.05.01), Par. No. [0027] & US 6489062 B1	1-8
A	JP 2004-47317 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Full text (Family: none)	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 April, 2005 (08.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01M10/40, 4/02, 4/38, 4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-157896 A (松下電器産業株式会社) 2003. 05. 30, 【0019】，【0037】，【0040】，【0049】 (ファミリーなし)	1, 3-4, 6-8
A	JP 2001-148242 A (セイコーアンスルメント株式会社) 2001. 05. 29, 【0027】 &US 6489062 B1	2, 5
A		1-8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 04. 2005

国際調査報告の発送日

26. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

青木 千歌子

4 X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-47317 A (日本電池株式会社) 2004.02.12, 全文 (ファミリーなし)	1-8